

Inventors: Hidetsugu FUKUYAMA et al  
U.S. Serial No.: 09/560 047  
U.S. Filing Date: April 27, 2000

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 4月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第122448号

出 願 人

Applicant (s):

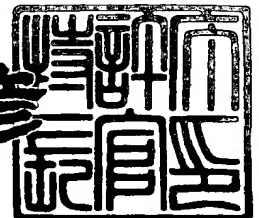
財団法人石油産業活性化センター  
東洋エンジニアリング株式会社



2000年 3月31日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3023078

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 199TE005  
 【提出日】 平成11年 4月28日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市花見川区瑞穂2丁目1番地1

【氏名】 福山 秀次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市小林2698-1

【氏名】 大塚 広次

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市若葉区小倉町1762

【氏名】 寺井 聡

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市若葉区小倉町1762

【氏名】 澤本 修平

【特許出願人】

【識別番号】 590000455

【氏名又は名称】 財団法人 石油産業活性化センター

【特許出願人】

【識別番号】 000222174

【氏名又は名称】 東洋エンジニアリング株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改良された重質油類の水素化分解触媒および水素化分解方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60%以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素に鉄成分が担持してなることを特徴とする改良された重質油類の水素化分解触媒。

【請求項 2】 前記活性炭素に鉄成分が鉄として 1～20 wt.% 担持されていることを特徴とする請求項 1 に記載の改良された重質油類の水素化分解触媒。

【請求項 3】 重質油類を 2 段階以上の工程で水素化分解処理をするにあたり、少なくとも第一の工程において請求項 1 又は 2 に記載の触媒を使用することを特徴とする改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 4】 重質油類を 2 段階以上の工程で水素化分解処理をするにあたり、少なくとも第一の工程において MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60%以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素と、硫化鉄、天然パイライト、酸化鉄から選択される鉄化合物とを単に混合して使用することを特徴とする改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 5】 第一の工程において、温度が 360～450℃、水素分圧が  $20 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$  であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 6】 少なくとも第二の工程において請求項 1 又は 2 に記載の触媒を使用することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 7】 少なくとも第二の工程において、MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60%以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素と、硫化鉄、天然パイライト、酸化鉄から選択される鉄化合物とを単に混合して使用することを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 8】 第二の工程において、温度が 400 ～ 480 ℃、水素分圧が 20 ～ 180 kg/cm<sup>2</sup> であることを特徴とする請求項 3 ～ 7 の何れか 1 項に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 9】 第一の工程および第二の工程の当該該当する工程において、反応器中に存在する加熱処理油に対し鉄を担持した活性炭素の濃度が 6 ～ 40 wt. %であることを特徴とする請求項 3、5、6 及び 8 の何れか 1 項に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 10】 第一の工程および第二の工程の当該該当する工程において、反応器中に存在する加熱処理油に対し活性炭素の濃度が 5 ～ 25 wt. % および鉄化合物が鉄として 1 ～ 15 wt. % であることを特徴とする請求項 4、5、7 及び 8 の何れか 1 項に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 11】 第二の工程が脱硫工程であることを特徴とする請求項 3 ～ 5 の何れか 1 項に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【請求項 12】 第三の工程が脱硫工程であることを特徴とする請求項 3 ～ 10 の何れか 1 項に記載の改良された重質油類の水素化分解方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コークの発生を抑制し重質油類を水素化分解する改良された重質油類の水素化分解方法に関する。詳しくは、特定の性状を有する活性炭素および鉄化合物の単なる混合、または特定の性状を有する活性炭素に鉄化合物を担持した触媒と加圧された水素の存在下においてコークの発生を抑制し、重質油類中の金属、残留炭素分、硫黄分、窒素分等を分解除去しながら加熱処理する改良された重質油類の水素化分解方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、世界的な石油事情として製品の軽質化傾向があり、有用な軽質留分を取り去った後の、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油等の残油等あるいはオイルサンド油、石炭液化油等の重質油等については、資源の有効利用の点から

、これら残油等および重質油等を水素化分解してさらに有用な中間留分に転化することの重要性が益々増加してきている。

【 0 0 0 3 】

触媒を用いた重質油の水素化分解については多くの報告があるが、特定の物性を有する活性炭素に金属を担持させた触媒を用いた重質油の改質に関する一例として、US5,358,634号公報および、US5,364,524 号公報が挙げられる。

US5,358,634 では、特定の性状を有する活性炭素触媒を用いた、重質炭化水素油の水素化分解処理方法を開示している。該公報では、343 ℃以上の沸点範囲を示す重質油分が少なくとも70%以上含まれる重質炭化水素油の固定床反応器を用いた水素化分解方法で、100 ～400 オングストロームの細孔分布範囲の細孔容積が少なくとも0.2cc/g を有し、かつ本細孔分布範囲の表面積が少なくとも50m<sup>2</sup>/g、平均細孔直径が40～54オングストロームの性状を有する活性炭素の存在下で、Ni とVの金属除去率が少なくとも59%、脱硫率が少なくとも9.5 %、残留炭素分解率が少なくとも13.5%、ペンタン不溶分として規定されるアスファルテンの除去率が少なくとも10%以上行なえるとしている。

また、より重質油の場合にはUS5,364,524 に提案される、活性炭素担体にMoまたはWと、CoまたはNi を担持した触媒を用いた水素化分解処理方法が開示されている。該公報では、343 ℃以上の沸点範囲を示す重質油分が97%以上含まれる重質炭化水素油の固定床反応器を用いた水素化分解方法で、100 ～400 オングストロームの細孔分布範囲の細孔容積が少なくとも0.2cc/g を示し、かつ本細孔分布範囲の表面積が少なくとも50m<sup>2</sup>/g、平均細孔直径が40～60オングストロームの性状を有する活性炭素担体にMoまたはWと、CoまたはNi を担持した触媒の存在下で、Ni とVを少なくとも23%以上除去できるとしている。

これらの先行技術は、触媒の性状、触媒の担持金属種、反応器のタイプその他、金属除去率、残留炭素分解率において、後に詳述する本発明とは明らかに異なるものである。

一方、先に本願出願人らは、接触水素化分解プロセスに属する技術の改良の一つとして、特開平 9 - 2 3 5 5 6 9 号公報にて重質油類を 2 段階で水素化する方法を提案した。該公報において開示した内容は、重質油類を 2 段階で水素化分解

するにあたり、重質油類をコーク吸着体とともに水素の存在下で加熱分解処理して得られるコーク前駆体およびコークを、原料油に対して2~10 wt.%の範囲でコーク吸着体に吸着して除去する第一の工程および前記第一の工程で得られるコーク前駆体およびコークを除去した後の加熱分解処理油のほぼ全量を、MCH転化率が45~85%、比表面積が800~1000m<sup>2</sup>/g、20~500 オングストロームのメソポア容積が70%以上、平均細孔直径が30~60オングストロームの性状を有する活性炭素、鉄化合物および水素の存在下で加熱分解処理する第二の工程、からなる重質油類の水素化分解方法であった。該方法において、第一の工程のコーク吸着体は、褐炭、褐炭チャー、石油コークス、活性炭素、カーボンブラック、黒鉛から選ばれる一種以上の炭素材と、硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上の鉄化合物からなり、該炭素材と該鉄化合物が、重質油類中において単なる混合状態で存在する方法であり、第二の工程の鉄化合物が硫化鉄、酸化鉄、天然パイライトから選ばれる一種以上からなり、該鉄化合物と活性炭素が第二の工程の加熱分解処理油中において単なる混合状態で存在する方法であった。

前記特開平9-235569号公報で開示した重質油類を2段階で水素化する方法において、第一の工程においてコークの発生を抑制し、さらには、コークを発生させない技術の開発が待たれていた。

#### 【0004】

ガソリン留分増産のためのRFCCプロセス等およびこれらに供給する原料を水素化脱硫するプロセスでは、その供給される原料によっても異なるが、NiおよびVといった金属分の含有率が高く、残留炭素分の多い原料が供給されると、これらの一部が触媒毒となり触媒の劣化が起きる。従来、水素化脱硫プロセスでは、触媒上へのNiおよびVの堆積、コークの析出による触媒の劣化を軽減するために、前段にてNiおよびVを除去する工程いわゆるガードリアクターが設けられているが、ここで使用される触媒では、担体であるアルミナ担体の細孔を大きくし、NiおよびVを含んでいる比較的大きな分子のアスファルテンを分解し、NiおよびVを除去するが、その能力は十分でなく、後段における触媒の失活やNiおよびVの堆積により劣化した触媒を交換するため、頻繁な反応器の切替や、触媒の連続的な供給拔出し等の複雑な工程が必要とされている。

また、文献 Lillian A. Rankel, Energy & Fuels 1993, 7, 937-942 では、活性炭素に金属を担持した触媒、すなわち CoMo/carbon 触媒に関する、後述の参考例 1 に示す性能が記載されているが、本発明の触媒に比較して、V 除去率は同等であるが、コーク生成防止のため転化率は低く抑えられ、また Ni 除去率、脱硫率、残留炭素分解率も低く、本発明の触媒の性能が優れているのは明らかである。

また、Ni および V の堆積した使用済みアルミナ触媒の処理は困難である。将来的には高金属・高残留炭素含有等の原油の重質化が予想され、このような背景下、高金属・高残留炭素含有の原料が供給される場合、前記プロセスにおいて前記原料から高効率で金属除去・残留炭素分解等がなされる技術の開発が待たれていた。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記のいずれの課題をも同時に解決する手段の提案にある。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記のいずれの課題をも同時に解決する手段を鋭意検討した。その結果、以下の知見を得るに至った。すなわち、後述の実施例 1～7 に示すように、前記 MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60% 以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素、鉄化合物および水素の存在下で加熱分解処理するにあたり、前記活性炭素と鉄化合物との単に混合するかあるいは前記活性炭素に鉄を担持した触媒の存在下において重質油類を水素化する条件を適宜選定すると、コークの前駆体であるアスファルテンを分解しコークの発生を抑制すること、同時に重質油類中の Ni および V といった金属を高効率で除去できること、これらの特長は前記原料油の水素化分解率にはあまり依存しないこと等である。

また、水素化分解率に応じて、残留炭素分解率および、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテンの除去率が高いこと等も特長としてあげられる。

これらの知見に基づきさらに検討を重ねた結果、前記特開平 9-235569 号公報で開示した重質油類を 2 段階で水素化する方法において、第一の工程にお



いて前記活性炭素と鉄化合物との単に混合するか、あるいは前記活性炭素に鉄を担持した触媒の存在下において重質油類を水素化する条件を適宜選定すると、コークの前駆体であるアスファルテンを分解し、かつ残留炭素分解率等が高いため、コークの発生を抑制し、第二の工程において高転化率にしてもコークの発生がほとんどなく、かつ好性状の製品油が高収率で得られ、残油の性状も良好になるという知見を得た。また、前記特長は前記原料油の転化率にはあまり依存しないことから、重質油類中の金属分を除去する目的で、脱硫プロセス等の前段に設けられる、いわゆるガードリアクターに充填する触媒として利用することにより、Ni および V を高効率で除去できることから、従来の水素化脱硫プロセスの後段における触媒の失活を防止することが可能となること、また、Ni および V の堆積した使用済みの活性炭素触媒は、燃焼による処理が可能であり、Ni および V の回収も容易であるという知見も得た。

#### 【0007】

本発明は、上記事情と上記知見に基づきなされたもので、本発明の目的は以下の手段で達成できる。

すなわち、本発明は、

(1) MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60% 以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素に鉄成分が担持してなることを特徴とする改良された重質油類の水素化分解触媒であり、

(2) 前記活性炭素に鉄成分が鉄として 1～20 wt.% 担持されていることを含む。

また、本発明は、

(3) 重質油類を 2 段階以上の工程で水素化分解処理をするにあたり、少なくとも第一の工程において前記 (1) 又は (2) に記載の触媒を使用することを特徴とする改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(4) 重質油類を 2 段階以上の工程で水素化分解処理をするにあたり、少なくとも第一の工程において MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60% 以上、平均細孔直径が 30～60 オン

グストロームの性状を有する活性炭素と、硫化鉄、天然パイライト、酸化鉄から選択される鉄化合物とを単に混合して使用する改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(5) 第一の工程において、温度が360 ~450 °C、水素分圧が20~150kg/cm<sup>2</sup> である(3)又は(4)に記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(6) 少なくとも第二の工程において請求項1又は2に記載の触媒を使用する(3)又は(4)に記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(7) 少なくとも第二の工程において、MCH転化率が40~85%、比表面積が600 ~1000m<sup>2</sup>/g、20~500 オングストロームのメソポア容積が60%以上、平均細孔直径が30~60オングストロームの性状を有する活性炭素と、硫化鉄、天然パイライト、酸化鉄から選択される鉄化合物とを単に混合して使用する(3)又は(4)に記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(8) 第二の工程において、温度が400 ~480 °C、水素分圧が20~180kg/cm<sup>2</sup> である(3)~(7)の何れかに記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(9) 第一の工程および第二の工程の当該該当する工程において、反応器中に存在する加熱処理油に対し鉄を担持した活性炭素の濃度が6~40 wt.%である(3)、(5)、(6)及び(8)の何れかに記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(10) 第一の工程および第二の工程の当該該当する工程において、反応器中に存在する加熱処理油に対し活性炭素の濃度が5~25 wt.%および鉄化合物が鉄として1~15 wt.%である(4)、(5)、(7)及び(8)の何れかに記載の改良された重質油類の水素化分解方法である。

また、本発明は、

(11) 第二の工程が脱硫工程である(3)~(5)の何れかに記載の改良された重質油類の水素化分解方法であり、

(12) 第三の工程が脱硫工程である(3)~(10)の何れかに記載の改良された重質油類の水素化分解方法である。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明の実施の形態】

本発明でいう重質油類原料は、原油、石油系の常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、接触分解残油等の残油等あるいはオイルサンド油、オイルシェール油、石炭液化油等から選択され用いられる。

本発明の特定の性状を有す活性炭素の原料としては、褐炭が用いられる。褐炭としては、ヤルーン炭 (Yallourn)、灰分を 3 wt.% 未満に脱灰したモーエル炭 (Morwell) 等があげられる。これらは、下記の賦活流体で処理される。

上記褐炭から本発明の特定の性状を有す重質油類水素化分解用活性炭素（以下単に特定の性状を有す活性炭素と称す）を製造する方法として、一般に、ロータリー・キルンを用いる方法や流動層を用いて賦活する方法が知られている。ここでは、その代表例として、水蒸気、水蒸気と空気の混合流体により該褐炭を市販のロータリー・キルンを用い賦活する方法について説明するが、水蒸気と空気と二酸化炭素の混合流体（以下、酸化性ガスと称す）を用いても良いのは言うまでもない。

## 【 0 0 0 9 】

第一に賦活用流体として水蒸気を用いる場合には、まず、褐炭の所定量をキルン内に充填し、水蒸気流通下 600℃ で 1 時間保持する。例えば、褐炭の充填量 190 g に対し、水蒸気は 3.5 ~ 12g/min の割合で流通され、水蒸気流通下 600℃ で 1 時間保持される。この時間は、該褐炭中に含有される水分や揮発分を追い出すためのものであり、特に制限される時間ではない。ロータリー・キルンの温度が安定すれば、昇温工程に移る。なお、以下に記載の各種賦活流体を用いる時もこの工程は保持温度が異なる場合でも同様に行う。

次いで、昇温工程では所定の温度に毎分 10℃ の速度で昇温し、所定温度到達後、所定時間保持される。ここで所定温度とは、700 ~ 1000℃ をいい、所定時間とは、所定温度到達からの時間をいい、3 時間 ~ 0 時間が選択される。後述の式で定義される固定炭素減少率は、賦活流体の総量と賦活温度の組み合わせで決定される。以下に記載の賦活流体においても共通である。

第二に賦活用流体として水蒸気と空気の混合流体を用いる場合には、褐炭の充

填量190gに対し、水蒸気は3.5 ～12g/min の割合で流通される。空気を用いる場合には、酸素として4vol%以下が含有されることが望ましく、所定温度は500 ～700 ℃から、所定時間は120 分～10分から選択される。酸素として4vol%を越えると、得られる活性炭素の細孔径で20～500 Åであるメソポアの占める容積が減少し、マクロポアが増加し避けるべきである。なお、酸素として4vol%以下が含有されることが望ましく、所定温度は500 ℃～700 ℃から、所定時間は120 分～10分から選択されるのは、酸化性ガスを賦活流体に用いる場合も同じである。

#### 【0 0 1 0】

上記のいずれの賦活流体を選択するにしても、所定の温度、所定の時間にかかわらず、次式で定義される固定炭素減少率との関係で以下に述べる物性が整理できる。

#### 【0 0 1 1】

【数 1】

$$\text{固定炭素減少率 (wt. \%)} = \frac{100 \times (1 - \text{試験後サンプルの固定炭素量 (g)})}{\text{原料中の固定炭素量 (g)}}$$

#### 【0 0 1 2】

以上のようにして得られた活性炭素の諸物性を触媒基礎測定法、触媒工学講座 4、地人書館（昭和53年発行）に記載の方法でベット吸着法による比表面積、細孔容積、B.J.H 法による細孔分布、平均細孔直径を測定した。ここで平均細孔直径とは、細孔容積V と比表面積S の関係として  $4V/S$  で算出された値である。なお、国際純正・応用化学連合（IUPAC）で規定される20～500 Åのメソポアの占める容積率（%）も求めた。

MCH転化率は、当業者によって良く知られた図 1 に示す触媒性能測定装置によって測定した。なお、MCH転化率とは、メチル・シクロヘキン（MCH）が脱水素されトルエンになるピーク面積と全ピーク面積の割合をいう。反応管に詰められる活性炭素の充填量は、約0.2g、反応温度は、500 ℃±1 ℃に保持され、メチル・シクロヘキン（MCH）はマイクロシリンジで0.4 マイクロ・リッター打ち込まれる。その他必要な測定条件は、以下の通りである。

MCH注入量； 0.4 μL

脱水素反応温度(AC 充填カラム温度) ; 500 °C

サンプル活性炭素充填量 ; 0.2g

分離カラム温度 ; 90°C

キャリアガス (N<sub>2</sub>) 2 次圧力 ; 270kPa

本発明に用いられる活性炭素は、MCH 転化率が40~85%、比表面積が600 ~ 1000m<sup>2</sup>/g、20~500 オングストロームのメソポア容積が60%以上、平均細孔直径が30~60オングストロームの性状のものが選択される。

本発明に用いられる活性炭素を製造するための褐炭は、ヤルーン炭及び灰分を 3 wt.%未満に脱灰したモーエル炭が好ましくは選択される。上記の方法にて製造される活性炭素に鉄を担持する方法は、鉄化合物の水溶液を用いて一般的に知られる含浸・蒸発乾固法を用いた。好ましくは、上記性状を有する活性炭素を硝酸鉄水溶液に含浸・蒸発乾固させた後、窒素雰囲気中にて硝酸塩の加熱分解を行ない、鉄担持活性炭素触媒とする。この場合の鉄担持量は活性炭素に鉄が鉄として 1~20 wt.%担持することが望ましい。

通常、重質油の水素化分解に用いる触媒ではその使用に際し、予め触媒金属種の硫化を行ない活性化処理する必要があるが、上記のように調製された鉄担持活性炭素触媒は、重質油の水素化分解処理を行なう際に、重質油中の硫黄分と反応し硫化されるため、活性化処理を必要としない利点がある。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明の第一の工程および第二の工程に関する反応試験について説明する。

前記反応試験は、特定の性状を示す活性炭素の量、鉄化合物の量、および鉄担持活性炭素の量を変えつつ、第一の工程および第二の工程からなる流通式反応装置を用いた。

第一の工程では、特定の性状を有す活性炭素および鉄化合物の混合触媒、あるいは鉄担持活性炭素触媒を充填し、下記の条件にて水素を連続供給しながら、水素化分解を行なった。活性炭素および鉄化合物の単なる混合触媒を用いる場合の触媒使用量は、反応器中に存在する加熱処理油に対し活性炭素の濃度が 5~25 wt.%および鉄化合物が鉄として 1~15 wt.%が好ましく、鉄担持活性炭素触媒を使用する場合には、活性炭素に鉄が鉄として 1~20 wt.%担持された鉄担持活性

炭素触媒を、反応器中に存在する加熱処理油に対し 6 ~ 40 wt.% が好ましい。

第一工程の反応温度は通常 360 ~ 450 °C、好ましくは 400 ~ 440 °C の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は 20 ~ 150 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 50 ~ 120 kg/cm<sup>2</sup> の範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は水素ガス圧力下で行う必要がある。

反応形式としては特に制限はなく、例えば固定床・移動床・懸濁床（スラリー床）・沸騰床など、いずれも可能であるが、懸濁床や沸騰床のような完全混合槽タイプが好適に採用される。

このようにして、第一の工程で得られる加熱分解処理油のほぼ全量を次の工程である、第二の工程において水素化分解を行う、もしくは、脱硫処理を行う。

第二の工程では、本発明に用いられる活性炭素および鉄化合物の混合触媒、あるいは鉄担持活性炭素触媒を充填し、下記の条件にて水素を連続供給しながら、水素化分解を行なった。活性炭素および鉄化合物の単なる混合触媒を用いる場合の触媒使用量は、反応器中に存在する加熱処理油に対し活性炭素の濃度が 5 ~ 25 wt.% および鉄化合物が鉄として 1 ~ 15 wt.% が好ましく、鉄担持活性炭素触媒を使用する場合には、活性炭素に鉄が鉄として 1 ~ 20 wt.% 担持された鉄担持活性炭素触媒を、反応器中に存在する加熱処理油に対し 6 ~ 40 wt.% が好ましい。

第二工程の反応温度は通常 400 ~ 480 °C、好ましくは 410 ~ 450 °C の範囲に選定するのが好適である。反応圧力は 20 ~ 180 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは 70 ~ 120 kg/cm<sup>2</sup> の範囲に選定するのが好適である。この場合、反応圧力は水素ガス圧力下で行う必要がある。

反応形式としては特に制限はなく、例えば固定床・移動床・懸濁床（スラリー床）・沸騰床など、いずれも可能であるが、懸濁床や沸騰床のような完全混合槽タイプが好適に採用される。

生成油中のコーク生成量は、分解物の全量を 5 ミクロンのフィルターで濾過し、残渣をソックスレー抽出器を用いてトルエン抽出を行った後、8 ~ 15 torr、130 °C、一時間の条件下で真空乾燥を行い、重量を測定して得られるトルエン不溶分量として定量した。

また生成油の沸点範囲は蒸留ガスクロマトグラム装置（GCD 法）で測定し、各

留分の収率を決定した後、転化率を求めた。以上で求めた転化率に対するコーク生成量を比較し触媒性能を評価した。

得られた生成油等の性状は、石油製品に用いられる通常の方法で測定した。

特に、得られた生成油の安定性評価は、日石式スポットテスト法を用いた。日石式スポットテストは、船舶の燃料油として多く使われている船舶重油の安定性を評価するために考案された方法で、重油中のスラッジ量によってNo.1からNo.6まで判定される。判定No. が大きくなるほど重油中に浮遊するスラッジの量が多く、安定な状態から外れていくことを示す指標である。

【0014】

#### 【実施例】

本発明をさらに詳細に実施例で説明する。

なお本発明は、以下に記載の実施例にのみに制限されることがないのは、いうまでもないことである。

#### 調製例 1

ヤルーン褐炭チャーを原料としてロータリーキルンに190 g 充填し、3.5g/minの水蒸気流通下600℃で1時間保持して水分や揮発分を追い出した後、850℃にて150分賦活を行った。この方法にて調製された活性炭素Bを、硝酸鉄水溶液に含浸・蒸発乾固処理を行い、活性炭素量に対し、鉄として10 wt.%の鉄を担持した。その後、窒素雰囲気下400℃にて1時間、硝酸分解を行い、鉄担持活性炭素Aを調製した。鉄担持活性炭素A および活性炭素Bの物性を表1に示す。

【0015】

【表1】

活性炭素触媒性状

	MCH 転化率 (%)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	メソポア容積 φ20-500Åの割合 (%)	平均細孔 直径 (Å)	鉄担持量 (wt.%)
鉄担持活性炭素A	45	686	76	36	10
活性炭素B	52	830	91	48	—

【0016】

## 実施例 1

表 2 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、第一工程および第二工程からなる完全混合槽型流通式反応試験装置にそれぞれ、表 1 に性状を示した鉄担持活性炭素 A を反応器中に存在する処理油に対し 25 wt. % ずつ充填し、表 3 に示すように第一工程の反応温度が 418 °C、反応圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>G、第二工程の反応温度が 434 °C、反応圧力 100 kg/cm<sup>2</sup>G にて反応試験を行った。その結果、表 3 に示すように沸点範囲 525 °C 以上の留分の転化率 88.4 % に対し、コーク生成量は 0.08 wt. % となった。

## 実施例 2 ~ 7

実施例 2 ~ 7 の実験条件および結果を表 3 に示す。

【0017】

## 比較例 1

表 2 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、オートクレーブ反応器に、反応器中に存在する処理油 100 wt. % に対し、4 wt. % の褐炭チャーと、鉄として 3 wt. % の硫化鉄を充填し、第一段階の水素化分解を行った後に、表 1 に性状を示した活性炭素 B を 5 wt. % を追加して第二段階目の処理を行った。反応条件と結果を表 4 に示す。その結果、沸点範囲 525 °C 以上の留分の転化率 88.2 % に対し、コーク生成量は 3.4 wt. % となった。

## 比較例 2

表 2 に示す性状の減圧蒸留残油を原料として、オートクレーブ反応器に、反応器中に存在する処理油 100 wt. % に対し、5 wt. % の表 1 に性状を示した鉄担持活性炭素 A を充填し、水素化分解を行った。反応条件と結果を表 4 に示す。その結果、沸点範囲 525 °C 以上の留分の転化率 84.1 % に対し、コーク生成量は 10.3 wt. % となった。

## 比較例 3

第一工程からなる以外は、実施例 1 と同様の操作を行ない、水素化分解試験を行なった。実験条件および結果は表 3 に示す。沸点範囲 525 °C 以上の留分の転化率 74.5 % に対し、コーク生成量は 0.39 wt. % となり、日石式スポットテストによ



る生成油の安定性の判定は、No.4となった。

【0 0 1 8】

【表 2】

原料油（減圧蒸留残油）の性状

密度 (kg/m <sup>3</sup> )	1033.4
S含量 (wt. %)	4.02
残留炭素分 (wt. %)	22.4
Ni含量 (wt. ppm)	53
V含量 (wt. ppm)	180
Fe含量 (wt. ppm)	19
ヘファン不溶分 (wt. %)	9.08
平均分子量	1000
沸点範囲 (%)	
IBP~343℃	0
343~525 ℃	6.6
525℃以上	93.4

**【 0 0 1 9 】**

【表 3】

### 結果と分解条件

	実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		比較例 3
	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	1 段目	2 段目	
褐炭升量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
活性炭素量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
天然ガス升量	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
鉄担持活性炭素量	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
反応温度	418	434	417	428	414	420	413	415	424	418	426	414	427	433	433
滞留時間	4.7	4.7	4.5	4.5	4.5	4.5	3.7	3.7	3.9	4.2	4.2	4.5	4.5	4.2	4.2
転化率	-	88.4	-	83.8	-	74.1	-	63.4	-	74.9	-	79.0	-	79.2	74.5
ガス	-	16.8	-	15.7	-	10.0	-	8.7	-	11.5	-	14.1	-	12.6	10.9
ナフサ (1BP~171℃)	-	12.1	-	10.5	-	8.4	-	4.8	-	8.3	-	7.5	-	8.1	8.0
灯油 (171~232℃)	-	13.9	-	11.8	-	9.2	-	6.7	-	9.3	-	10.3	-	10.5	9.9
軽質軽油 (232~343℃)	-	24.3	-	21.2	-	19.0	-	15.4	-	18.8	-	20.2	-	20.8	20.1
重質軽油 (343~525℃)	-	21.3	-	24.5	-	27.5	-	27.6	-	26.8	-	26.7	-	26.8	25.2
残油 (525℃~)	-	11.6	-	16.2	-	25.9	-	36.6	-	25.1	-	21.0	-	20.8	25.5
生成コーク量	-	0.08	-	0.16	-	0.22	-	0.09	-	0.25	-	0.17	-	0.32	0.39
NI除去率	-	-	-	-	-	-	-	80.0	-	80.5	-	88.4	-	82.0	-
V 除去率	-	-	-	-	-	-	-	92.0	-	94.3	-	96.3	-	95.8	-
NI+V除去率	-	-	-	-	-	-	-	89.3	-	91.2	-	94.1	-	92.6	-
脱硫率	-	-	-	77.8	-	-	-	61.9	-	70.4	-	75.2	-	74.5	-
残留炭素分解率	-	77.1	-	73.2	-	-	-	50.5	-	60.7	-	65.7	-	66.3	-
TMP分解率	-	80.8	-	77.4	-	61.8	-	53.2	-	57.8	-	66.1	-	63.7	59.4
日石式ニッケル	-	4	-	5	-	3	-	2	-	3	-	3	-	3	4
残油の軟化点	-	88.4	-	71.6	-	57.3	-	50.2	-	61.2	-	65.0	-	68.2	64.0

【 0 0 2 0 】

【表 4】

		比較例 1		比較例 2
		1 段目	2 段目	1 段処理
褐炭 $\gamma$ -量	(wt.%)	4		—
活性炭素量	(wt.%)	—	5	—
天然パイライト量	(wt.%)	3		—
鉄担持活性炭素量	(wt.%)	—	—	5
反応温度	(℃)	435	435	435
反応時間	(h)	0.9	2.1	1.5
転化率	(%)	71.5	88.2	84.1
ガス	(wt.%)	—	13.2	9.4
ナフサ (IBP~171℃)	(wt.%)	—	13.1	15.2
灯油 (171~232℃)	(wt.%)	—	10.7	10.8
軽質軽油 (232~343℃)	(wt.%)	—	20.9	18.5
重質軽油 (343~525℃)	(wt.%)	—	27.4	20.2
残油 (525℃~)	(wt.%)	—	11.3	15.6
生成コーク量	(wt.%)	3.2	0.2	10.3

【 0 0 2 1 】

## 参考例 1

文献 Lillian A. Rankel, Energy & Fuels 1993, 7, 937-942 では、活性炭素に金属を担持した触媒、すなわち CoMo/carbon 触媒を用い、表 5 に示す性状の常圧残油を固定床反応器にて、水素化分解を行い、金属除去を行った。その結果、転化率 52% に対し、残留炭素分解率 43%、Ni 除去率 69%、V 除去率 92% を示した。

## 参考例 2

触媒として、従来よりガードリアクターに充填する触媒として利用されている CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた他は、参考例 1 と同様に試験を行い、転化率 50% に対し、残

留炭素分解率50%、Ni 除去率56%、V 除去率75%との結果を得た。

【0022】

【表5】

	参考例 1	参考例 2
原料油	常圧残油	常圧残油
硫黄 (%)	4.2	4.2
窒素 (%)	0.8	0.8
Ni (ppm)	32	32
V (ppm)	104	104
残留炭素 (%)	12	12
反応方式	固定床	固定床
触媒	CoMo/carbon	CoMo/Al2O3
温度 (°C)	412	412
圧力 (MPa)	10	10
LHSV (h <sup>-1</sup> )	0.25	0.38
転化率	52	50
Ni除去率 (%)	69	56
V 除去率 (%)	92	75
脱硫率 (%)	64	81
残留炭素分解率 (%)	43	50

【0023】

上記実施例と比較例を比較すると、表3に示すように、本発明である実施例1、2は、表4に示す比較例1、2に比べて、コークの生成量が少ないことは明らかである。従って本発明の方法は、水素化分解におけるコークの生成を抑制する効果のあることが判る。

また、本発明である二段での処理を行った実施例3と、一段にて処理を行った比較例3との分解油の安定性を日石式スポットテスト結果で比べると、同じ転化率であるにもかかわらず、一段処理の比較例3のNo.4に対して、二段処理の実

施例 3 では No.3 となり、分解油の安定性に優れることが分かる。

また、実施例 2 では、1 段目の処理の結果、スラッジ析出などが起こりにくい安定な分解油が生成し、これを 2 段目にてさらに高転化率まで反応を進行させることができるため、比較例 3 の一段での処理に比べ、同じ反応温度でも、より安定に高転化率まで反応が行える。

本実施例 1～7 では、Ni+V の金属除去率は約 90% 程度と高く、転化率の上昇と共に、生成油中の残留炭素分や、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテンを分解除去し、かつ沸点範囲 525℃ 以上の残油の軟化点も、高転化率域まで安定で、非常に優れた触媒であることが分かる。

なお、比較例 2、3 を比較すると、鉄担持活性炭素単独の使用に比べて、活性炭素と鉄化合物の単なる混合触媒を用いた場合のほうが、コークの抑制能力に優れているため、実施例 1～7 の方法にて、鉄担持活性炭素の替りに活性炭素と鉄化合物の単なる混合触媒を用いた場合でも、同様の結果が得られるのは明らかである。

重質油類中の重金属を除去する目的で、脱硫プロセス等の前段に設けられる、いわゆるガードリアクターに充填する触媒として利用する場合、表 5 の参考例 2 に示す様に、文献 Lillian A. Rankel, Energy & Fuels 1993, 7, 937-942 にある、CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の従来触媒や、参考例 1 の CoMo/carbon 触媒では、コーク生成防止のため転化率は低く抑えられ、また Ni 除去率、V 除去率、残留炭素除去率は低いことから、実施例 4 に示す様に、本発明の触媒の性能が優れていることは明らかである。

【0024】

【発明の効果】

減圧蒸留残油、常圧蒸留残油等の重金属分やアスファルテン、残留炭素等が多い劣質な重質油類を水素化分解して軽質炭化水素を製造するにおいて、本発明の水素化分解方法は、以下のような効果が得られる。

(1) 処理油中の重金属分である Ni および V を水素化分解率にあまり依存すること無く除去でき、また処理油の水素化分解率に応じて、残留炭素分解率および、ヘプタン不溶分で規定されるアスファルテン分解率が高く、高転化率時でもコ

ークの発生を抑制することができるため、有用な中間留分に富んだ軽質炭化水素を液収率良く製造することができ、かつ残油の性状も良好になる。

(2) 処理油中の重金属分であるNiおよびVを選択的に除去できるため、重質油類中の重金属を除去する目的で、脱硫プロセス等の前段に設けられる、いわゆるガードリアクターに充填する触媒技術として利用できる。

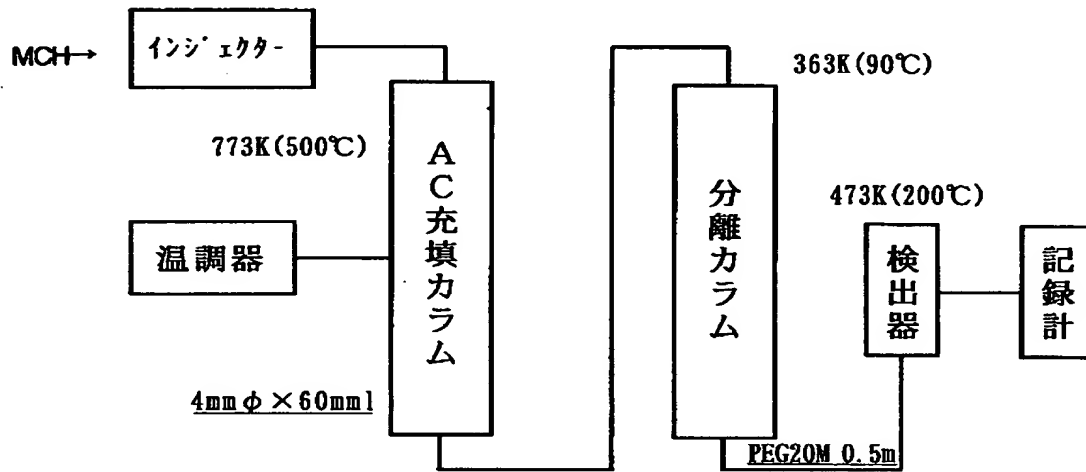
【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、MCH転化率測定装置を示す模式図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 重質油類を水素化分解するにあたり、コークの発生を抑制し重質油中の金属分を高効率で除去する改良された重質油類水素化分解触媒および水素化分解方法を提案する。

【解決手段】 重質油類を 2 段階以上の工程で水素化分解処理をする方法において、MCH 転化率が 40～85%、比表面積が  $600 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、20～500 オングストロームのメソポア容積が 60%以上、平均細孔直径が 30～60 オングストロームの性状を有する活性炭素と鉄化合物の混合物、または上記性状を有する活性炭素に鉄を担持した鉄担持活性炭素を触媒として、第一の工程もしくは、第一および第二以上の工程にて使用し加熱分解処理を行う。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [590000455]

1. 変更年月日 1995年11月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号  
氏 名 財団法人石油産業活性化センター

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000222174]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
氏 名 東洋エンジニアリング株式会社